


NOVEL DERIVATIVES OF C.I. PIGMENT RED 170**Publication number:** DE10224279**Publication date:** 2003-12-11**Inventor:** SCHMIDT MARTIN U (DE); WACKER ANDREAS (DE);
METZ HANS JOACHIM (DE)**Applicant:** CLARIANT GMBH (DE)**Classification:****- international:** C09B29/01; C09B29/20; C09B67/00; C09B29/00;
C09B67/00; (IPC1-7): C09B62/008**- European:** C09B29/00B; C09B29/20; C09B67/00C6B**Application number:** DE20021024279 20020528**Priority number(s):** DE20021024279 20020528**Also published as:** WO03099936 (A1)**Report a data error here**

Abstract not available for DE10224279

Abstract of corresponding document: **WO03099936**

The invention relates to compounds of formula (1), in which X represents F, Cl, Br, methyl or nitro, or to the tautomers thereof. Said compounds are characterised by a strong yellow tone, transparency and fastness to weathering in relation to the unsubstituted pigment red 170.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

①⑫ **Offenlegungsschrift**
①⑩ **DE 102 24 279 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 09 B 62/008

②① Aktenzeichen: 102 24 279.8
②② Anmeldetag: 28. 5. 2002
④③ Offenlegungstag: 11. 12. 2003

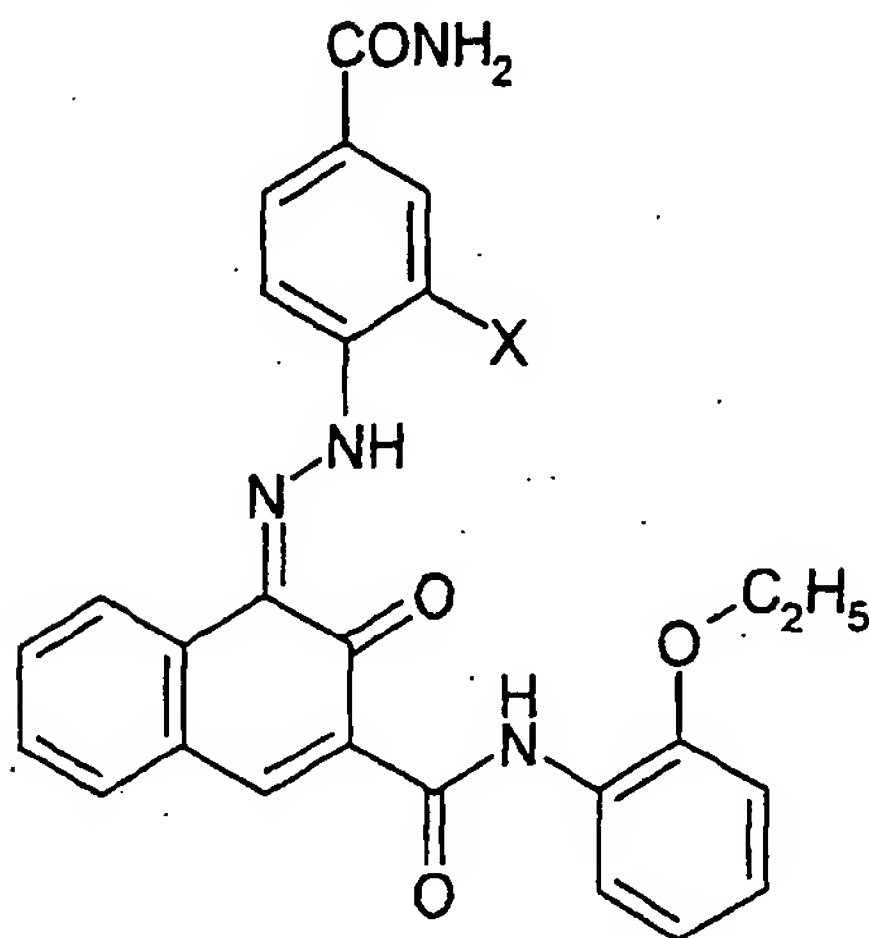
DE 102 24 279 A 1

⑦① Anmelder:
Clariant GmbH, 65929 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:
Schmidt, Martin U., Prof. Dr., 65931 Frankfurt, DE;
Wacker, Andreas, Dr., 68623 Lampertheim, DE;
Metz, Hans Joachim, Dr., 64285 Darmstadt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Neue Derivate von C.I. Pigment Red 170
⑤⑦ Neue Derivate von C.I. Pigment Red 180.
Verbindungen der Formel (1)



zeichnen sich durch höhere Gelbstichigkeit, Transparenz
und Wetterechtheit gegenüber unsubstituiertem Pigment
Red 170 aus.

DE 102 24 279 A 1

DE 102 24 279 A 1

11.7	7.53	37	
13.3	6.63	50	
14.6	6.07	36	5
15.0	5.90	37	
15.4	5.75	43	10
15.6	5.65	50	
18.5	4.78	38	
23.0	3.86	38	15
23.7	3.75	30	
24.2	3.67	32	
25.1	3.55	60	20
25.5	3.49	59	
26.4	3.37	76	25
27.5	3.23	38	
29.4	3.03	25	30

β-Phase: (Nitro)

2θ	d	rel. Intensität	
9.5	9.30	100	35
11.7	7.54	10	
12.7	6.99	17	40
14.4	6.16	20	
16.7	5.30	11	
18.2	4.86	17	45
19.9	4.45	11	
20.5	4.31	25	50
21.5	4.12	10	
22.1	4.01	21	
23.3	3.81	71	55
23.6	3.76	16	
27.4	3.25	20	60
29.1	3.06	13	

65

DE 102 24 279 A 1

 α -Phase: (Methyl)

2 θ	d	relative Intensität	
5.2	16.9	34	5
7.1	12.4	34	
7.7	11.5	100	
8.1	10.9	51	10
11.4	7.7	86	
12.1	7.3	28	15
13.6	6.5	43	
15.8	5.6	47	
18.9	4.7	41	20
20.7	4.3	28	
22.9	3.9	42	25
23.8	3.73	44	
24.1	3.69	47	
25.0	3.56	70	30
25.4	3.50	63	
25.7	3.46	71	35
26.5	3.37	44	
27.7	3.22	44	

 β -Phase: (Methyl)

2 θ	d	rel. Intensität	
7.1	12.6	28	40
8.4	10.5	17	45
11.3	7.9	20	
13.0	6.8	8	50
15.1	5.9	8	
15.4	5.8	11	
17.7	5.0	10	55
25.4	3.5	100	
26.1	3.4	13	60
29.6	3.0	11	

[0015] Die α -Phase der Methyl-Verbindung entsteht beispielsweise, wenn man das Pigment nach der Synthese in Essigsäure auf 90 bis 110°C erhitzt oder in Wasser auf 130 bis 140°C erhitzt.

[0016] Die β -Phase der Methyl-Verbindung entsteht beispielsweise, wenn man das Pigment nach der Synthese auf 100 bis 130°C in Chlorbenzol erhitzt.

[0017] Die erfindungsgemäßen Pigmente können durch Diazotierung eines Amins der Formel (2)

atharze und Kondensationsprodukte auf Basis von Cyanurchlorid, Taurin, N,N'-Diethylaminopropylamin und p-Phenylendiamin in Betracht. Besonders bevorzugt sind Harzseifen, d. h. Alkalisalze von Harzsäuren.

[0024] Der Zusatz von alkalilöslichen harzartigen Hilfsmitteln oder Mischungen davon während oder nach der Kupplung, sowie vor oder während der Verlackung verbessert die Dispergierbarkeit der Pigmente. Zweckmäßigerweise werden die harzartigen Hilfsmittel oder Mischungen davon in Form ihrer wässrig-alkalischen Lösungen eingesetzt. Als harzartige Hilfsmittel eignen sich natürliche und synthetische Harze. Als vorteilhaft sind Kolophonium, disproportioniertes bzw. hydriertes Kolophonium, sowie Kolophoniumderivate zu nennen. Bevorzugt sind natürliche Harzsäuren, wie Abietinsäure, Dihydroabietinsäure, Tetrahydroabietinsäure, Laevopimarsäure, Dextropimarsäure und Isodextropimarsäure, wie sie in handelsüblichen Kolophoniumarten vorliegen. Besonders bevorzugt ist das kommerziell erhältliche Harz Rosin N, das die Harzsäuren Abietinsäure, Dehydroabietinsäure, Neoabietinsäure, Palustrinsäure, Isopimarsäure, Pimarsäure und Sandaracopimarsäure enthält, oder ein dem Rosin N äquivalentes Handelsprodukt. Neben den aufgezählten Harzen und deren Derivaten, können auch Alkydharze oder synthetische Kohlenwasserstoffharze mit hoher Säurezahl eingesetzt werden. Die genannten Harze werden vorzugsweise im Anschluß an die Kupplungsreaktion der Reaktionsmischung zugefügt.

[0025] Als kationaktive Substanzen kommen beispielsweise quaternäre Ammoniumsalze, Fettaminoxalkylate, oxalkylierte Polyamine, Fettaminpolyglykolether, Fettamine, von Fettaminen oder Fettalkoholen abgeleitete Di- und Polyamine und deren Oxalkylate, von Fettsäuren abgeleitete Imidazoline, und Salze dieser kationenaktiven Substanzen, wie beispielsweise Acetate, in Betracht.

[0026] Als nichtionogene Substanzen kommen beispielsweise Aminoxide, Fettalkoholpolyglykolether, Fettsäurepolyglykolester, Betaine, wie Fettsäureamid-N-propyl-betaine, Phosphorsäureester von aliphatischen und aromatischen Alkoholen, Fettalkoholen oder Fettalkoholpolyglykolethern, Fettsäureamidethoxylate, Fettalkohol-alkylenoxid-Addukte und Alkylphenolpolyglykolether in Betracht.

[0027] Mit nichtpigmentären Dispergiernittel sind Substanzen gemeint, die nicht durch chemische Modifikation von organischen Pigmente abgeleitet sind. Sie werden als Dispergiernittel entweder bereits bei der Herstellung von Pigmenten, oft aber auch bei der Einarbeitung der Pigmente in die zu färbenden Anwendungsmedien, beispielsweise bei der Herstellung von Lacken oder Druckfarben durch Dispergierung der Pigmente in den entsprechenden Bindemitteln, zugegeben. Es können polymere Substanzen, beispielsweise Polyolefine, Polyester, Polyether, Polyamide, Polyimine, Polyacrylate, Polyisocyanate, Block-Copolymere daraus, Copolymere aus den entsprechenden Monomeren oder Polymere einer Klasse, die mit wenigen Monomeren einer anderen Klasse modifiziert sind, sein. Diese polymeren Substanzen tragen polare Ankergruppen wie beispielsweise Hydroxy-, Amino-, Imino- und Ammoniumgruppen, Carbonsäure- und Carboxylatgruppen, Sulfonsäure- und Sulfonatgruppen oder Phosphonsäure- und Phosphonatgruppen, und können auch mit aromatischen, nicht pigmentären Substanzen modifiziert sein. Nichtpigmentäre Dispergiernittel können des weiteren auch chemisch mit funktionellen Gruppen modifizierte aromatische, nicht von organischen Pigmenten abgeleitete Substanzen sein. Derartige nichtpigmentäre Dispergiernittel sind dem Fachmann bekannt und zum Teil im Handel erhältlich (z. B. Solperse®, Avecia; Disperbyk®, Byk, Efka®, Efka). Es sollen im Folgenden stellvertretend einige Typen genannt werden, zum Einsatz können jedoch prinzipiell beliebige andere, beschriebene Substanzen kommen, beispielsweise Kondensationsprodukte aus Isocyanaten und Alkoholen, Di- oder Polyolen, Aminoalkoholen oder Di- oder Polyaminen, Polymere aus Hydroxycarbonsäuren, Copolymere aus Olefinenmonomeren oder Vinylmonomeren und ethylenisch ungesättigten Carbonsäureestern, urethanhaltige Polymere von ethylenisch ungesättigten Monomeren, urethanmodifizierte Polyester, Kondensationsprodukte auf Basis von Cyanurhalogeniden, Nitroxylverbindungen enthaltende Polymere, Polyesteramide, modifizierte Polyamide, modifizierte Acrylpolymere, Kammdispergiernittel aus Polyestern und Acrylpolymeren, Phosphorsäureester, von Triazin abgeleitete Polymere, modifizierte Polyether, oder von aromatischen, nichtpigmentären Substanzen abgeleitete Dispergiernittel. Dabei werden diese Grundstrukturen vielfach weiter modifiziert, beispielsweise durch chemische Umsetzung mit weiteren, funktionelle Gruppen tragenden Substanzen oder durch Salzbildung.

[0028] Mit pigmentären Dispergiernitteln sind Pigmentdispergatoren gemeint, die sich von einem organischen Pigment als Grundkörper ableiten und durch chemische Modifizierung dieses Grundkörpers hergestellt werden, beispielsweise saccharinhaltige Pigmentdispergatoren, piperidylhaltige Pigmentdispergatoren, von Naphthalin oder Perylen abgeleitete Pigmentdispergatoren, Pigmentdispergatoren mit funktionellen Gruppen, die über eine Methylengruppe mit dem Pigmentgrundkörper verknüpft sind, mit Polymeren chemisch modifizierte Pigmentgrundkörper, Sulfosäuregruppen haltige Pigmentdispergatoren, Sulfonamidgruppen haltige Pigmentdispergatoren, Ethergruppen haltige Pigmentdispergatoren, oder Carbonsäure-, Carbonsäureester- oder Carbonamidgruppen haltige Pigmentdispergatoren.

[0029] Zum Einstellen eines gewünschten pH-Wertes können Pufferlösungen zugeführt werden, vorzugsweise von organischen Säuren und deren Salzen, wie beispielsweise Ameisensäure/Formiat-Puffer, Essigsäure/Acetat-Puffer, Zitronensäure/Citrat-Puffer; oder von anorganischen Säuren und deren Salzen, wie beispielsweise Phosphorsäure/Phosphat-Puffer oder Kohlensäure/Hydrogencarbonat- bzw. Carbonat-Puffer.

[0030] Im allgemeinen wird die Kuppelkomponente, bezogen auf die Diazoniumverbindung, in einem leichten Überschuß eingesetzt, vorzugsweise wird 1 Äquivalent Diazokomponente mit 1,001 bis 1,10 Äquivalenten der Kuppelkomponente umgesetzt.

[0031] Nach der Kupplung werden die erfindungsgemäßen Verbindungen bevorzugt einer Wärmebehandlung in wässrigem, wässrig-organischem oder organischem Medium unter Verwendung der vorstehend beschriebenen Lösemitteln bei Temperaturen zwischen 80 und 200°C, ggf. unter Druck, und zweckmäßigerweise für 1 bis 6 Stunden unterworfen, insbesondere in Gegenwart von C₁-C₃-Carbonsäuren. Wie vorstehend beschrieben, können dabei bestimmte Kristallphasen entstehen oder Phasenumwandlungen eintreten. Anschließend können die erhaltenen Pigmentsuspensionen auf die übliche Weise filtriert, der Presskuchen mit Wasser salzfrei gewaschen, getrocknet und gemahlen werden.

[0032] Die Verbindungen der Formel (1) lassen sich zum Pigmentieren von hochmolekularen organischen Materialien natürlicher oder synthetischer Herkunft einsetzen, beispielsweise von Kunststoffen, Harzen, Lacken, Anstrichfarben oder elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, sowie von Tinten und Druckfarben.

[0048] 45 Gewichtsteile des im Vergleichsbeispiel (a) hergestellten Pigmentes in Form des wässrigen Filterkuchens werden mit 1000 Gew.-Teilen Wasser angerührt, auf eine Temperatur von 130°C erhitzt und 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wird filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und gepulvert. Man erhält C.I. Pigment Red 170 in der γ -Phase. 5

Beispiel 1: X = F

[0049] Die Synthese erfolgt wie im Vergleichsbeispiel 1a, aber man setzt statt des 4-Aminobenzamids 15,4 Teile 4-Amino-3-fluor-benzamid ein. Zur Nachbehandlung wird der Presskuchen 50 Minuten bei 114°C in Essigsäure erhitzt, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. 10

Beispiel 2a: X = Cl

[0050] Die Synthese erfolgt wie im Vergleichsbeispiel 1a, aber man setzt statt des 4-Aminobenzamids 17,1 Teile 4-Amino-3-chlor-benzamid ein. Zur Nachbehandlung wird der Presskuchen in Wasser 1 Stunde lang auf 160°C erhitzt, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. 15

Beispiel 2b: X = Cl

[0051] Die Synthese erfolgt wie in Beispiel 2a. Zur Nachbehandlung wird der Presskuchen 20 Minuten bei 100°C in Essigsäure erhitzt, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. 20

Beispiel 3: X = Br

[0052] Die Synthese und die Nachbehandlung erfolgen wie im Vergleichsbeispiel 1, aber man setzt statt des 4-Aminobenzamids 21,5 Teile 4-Amino-3-brom-benzamid ein. 25

Beispiel 4: X = NO₂, α -Phase

[0053] Die Synthese erfolgt wie im Vergleichsbeispiel 1a, aber man setzt statt des 4-Aminobenzamids 18,1 Teile 4-Amino-3-nitro-benzamid ein. 30

[0054] Zur Nachbehandlung wird der Presskuchen 35 Minuten bei 106°C in Dimethylformamid erhitzt, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. 35

Beispiel 5: X = NO₂, β -Phase

[0055] Die Synthese erfolgt wie in Beispiel 4. Zur Nachbehandlung wird der Presskuchen 2 Stunden bei 98°C in Wasser erhitzt, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält die β -Phase des Nitroderivates mit kleineren Beimengungen der α -Phase des Nitroderivates. 40

Beispiel 6: X = NO₂, γ -Phase

[0056] Die Synthese erfolgt wie in Beispiel 4. Zur Nachbehandlung wird der Presskuchen 1 Stunde bei 140°C in Wasser erhitzt, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält die γ -Phase des Nitroderivates mit kleineren Beimengungen der α - und β -Phase des Nitroderivates. 45

Beispiel 7: X = CH₃, α -Phase

[0057] Die Synthese erfolgt wie im Vergleichsbeispiel 1a, aber man setzt statt des 4-Aminobenzamids 15,1 Teile 4-Amino-3-methyl-benzamid ein. Zur Nachbehandlung wird der Presskuchen in Essigsäure 1 Stunde lang auf 100°C erhitzt, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. 50

Beispiel 8: X = CH₃, β -Phase

[0058] Die Synthese erfolgt wie in Beispiel 7. Zur Nachbehandlung wird der Presskuchen 1 Stunde bei 120°C in Chlorbenzol erhitzt, abfiltriert, mit Chlorbenzol gewaschen und getrocknet. 55

Anwendungsbeispiele 1 bis 5

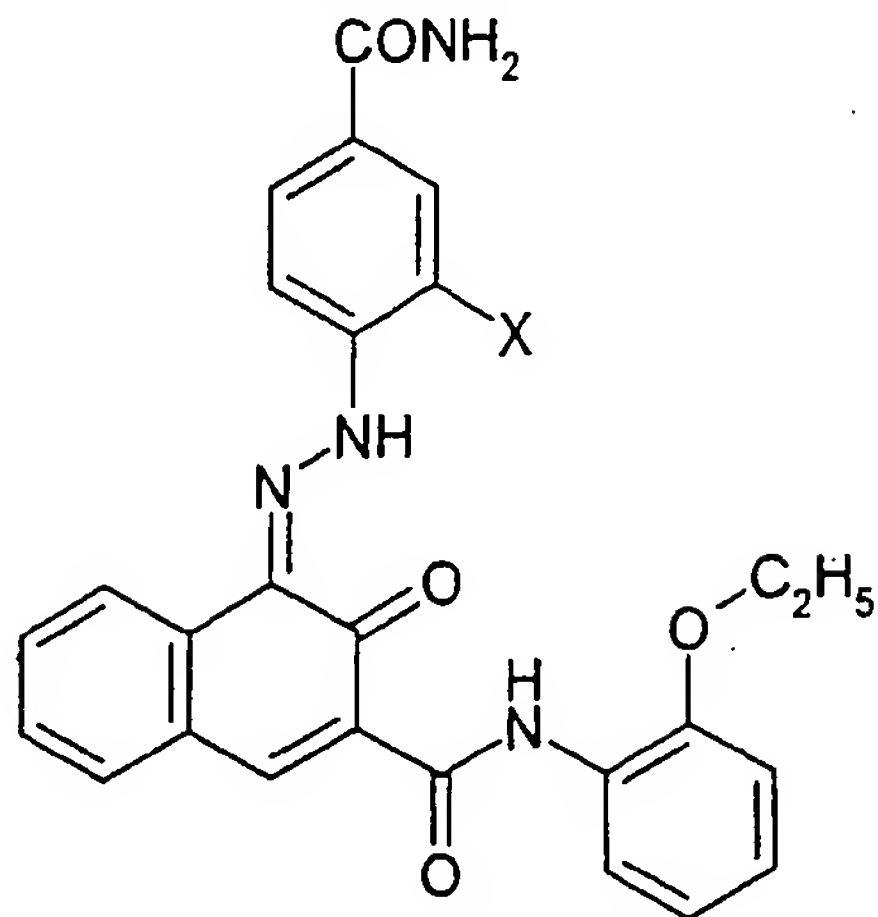
Coloristik in Lack

[0059] Zur Beurteilung der Eigenschaften der nach der Erfindung hergestellten Pigment-Phasen auf dem Lacksektor wurde aus der Vielzahl der bekannten Lacke ein aromatenhaltiger Alkydmelaminharzlack (AM) auf Basis eines mittel-ölgigen Alkydharzes und eines butanolveretherten Melaminharzes ausgewählt. Zur besseren Messung der Coloristik wurden Weißaufhellungen mit einem Pigment: TiO₂-Verhältnis von 1 : 10 erstellt. 60

[0060] Die Farbtöne werden nach dem CIELAB-System angegeben, wobei ΔH der Farbtonunterschied zwischen der

Patentansprüche

1. Verbindung der Formel (1)



worin

X die Bedeutung F, Cl, Br, Methyl oder Nitro hat.

2. Verbindung der Formel (1) gemäß Anspruch 1, wobei X die Bedeutung Methyl hat, gekennzeichnet durch folgende Linien im Röntgenpulverdiagramm (Cu-K α -Strahlung, doppelte Beugungswinkel 2 Theta in Grad, relative Intensität in Prozent):

2 Θ	d	relative Intensität
5.2	16.9	34
7.1	12.4	34
7.7	11.5	100
8.1	10.9	51
11.4	7.7	86
12.1	7.3	28
13.6	6.5	43
15.8	5.6	47
18.9	4.7	41
20.7	4.3	28
22.9	3.9	42
23.8	3.73	44
24.1	3.69	47
25.0	3.56	70
25.4	3.50	63
25.7	3.46	71
26.5	3.37	44
27.7	3.22	44

DE 102 24 279 A 1

2 Θ	d	rel. Intensität	
9.5	9.30	100	
11.7	7.54	10	5
12.7	6.99	17	
14.4	6.16	20	10
16.7	5.30	11	
18.2	4.86	17	
19.9	4.45	11	15
20.5	4.31	25	
21.5	4.12	10	20
22.1	4.01	21	
23.3	3.81	71	
23.6	3.76	16	25
27.4	3.25	20	
29.1	3.06	13	30

6. Verbindung der Formel (1) gemäß Anspruch 1, wobei X die Bedeutung Nitro hat, gekennzeichnet durch folgende Linien im Röntgenpulverdiagramm (Cu-K α -Strahlung, doppelte Beugungswinkel 2 Theta in Grad):

35

40

45

50

55

60

65

9. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 zum Pigmentieren von Kunststoffen, Harzen, Lacken, Anstrichfarben oder elektrophotographischen Tönern und Entwicklern, Tinten, Druckfarben und Saatgut.

10. Verwendung nach Anspruch 8 oder 9 zum Pigmentieren von Automobillacken.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65